

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-239513

(43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int.Cl.

C08L 69/00  
C08K 5/03  
//(C08L 69/00  
C08L 67:04 )

(21)Application number : 11-224783

(71)Applicant : MITSUBISHI ENGINEERING  
PLASTICS CORP

(22)Date of filing : 09.08.1999

(72)Inventor : UEDA MASAYA  
MARUYAMA HIROYOSHI

(30)Priority

Priority number : 10366276

Priority date : 24.12.1998

Priority country : JP

## (54) AROMATIC POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

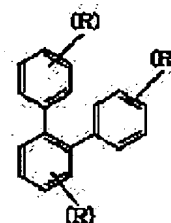
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in transparency, rigidity, etc., by including a specific aromatic polycarbonate resin, and a biphenyl compound and/or terphenyl compound in specified proportions.

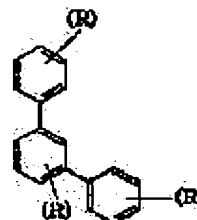
SOLUTION: This composition is obtained by including (A) 100 pts.wt. of an aromatic polycarbonate resin with a viscosity-average molecular weight of 10,000-40,000 [e.g. a polycarbonate resin produced from 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane(bisphenol A)], (B) 0.01-40 pts.wt. of (i) a biphenyl compound [pref. a compound of formula I (R is H or Cl) or the like] and/or (ii) a terphenyl compound (e.g. an o-terphenyl compound of formula II, m-terphenyl compound of formula III), and, as necessary (C) 0-20 pts.wt. of a polycaprolactone with a number-average molecular weight of 2,000-100,000.



I



II



III

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239513

(P2000-239513A)

(43) 公開日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/03		C 0 8 K 5/03	
// (C 0 8 L 69/00 67: 04)			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-224783	(71) 出願人	594137579 三菱エンジニアリングプラスチックス株式 会社 東京都中央区京橋一丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年8月9日 (1999.8.9)	(72) 発明者	上田 昌哉 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱エンジニアリングプラスチックス株式会 社技術センター内
(31) 優先権主張番号	特願平10-366276	(74) 代理人	100084320 弁護士 佐々木 重光
(32) 優先日	平成10年12月24日 (1998.12.24)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 透明性、剛性に優れ、製品製造時に金型キャビティ表面の微細な凹凸形状の製品表面への転写性に優れ、そりやひけの少ない製品が得られる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 粘度平均分子量が10000~40000の芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に、ビフェニル化合物および/またはターフェニル化合物を0.01~40重量部配合してなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を要旨とする。

【効果】 上記課題が解決される。

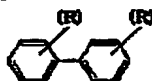
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘度平均分子量が10,000~40,000の芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に、  
 ビフェニル化合物および/またはターフェニル化合物を  
 0.01~40重量部配合してなることを特徴とする、  
 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 ターフェニル化合物が、オルトターフェニル化合物またはメタターフェニル化合物である。請求項1に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

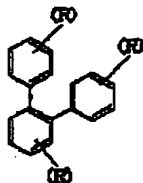
【請求項3】 ビフェニル化合物が下記構造式[I]で表  
 される化合物であり、トリフェニル化合物が下記構造式  
 [II]で表されるオルトターフェニルまたは下記構造式[II  
 II]で表されるメタターフェニルであり、それぞれの単  
 体またはこれらの混合物である。請求項1に記載の芳香  
 族ポリカーボネート樹脂組成物。

## 【化1】



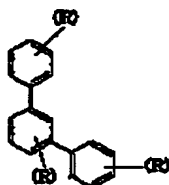
... [I]

## 【化2】



... [II]

## 【化3】



... [III]

(構造式[I]ないし構造式[III]において、Rは水素原子  
 または塩素原子を意味する。)

【請求項4】 芳香族ポリカーボネート樹脂100重量  
 部に対して、分子量が2,000~100,000のポリ  
 カプロラク톤を0~20重量部配合してなる。請求  
 項1ないし請求項3にいずれか一項に記載の芳香族ポリ  
 カーボネート樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、芳香族ポリカーボ  
 ネート樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、透明性、  
 高剛性、金型キャビティ表面凹凸形状の製品表面への転  
 写性（以下、単に「転写性」ということがある）、およ  
 び成形品のそりやひけが少ないことが要求されるOA機  
 器、自動車用部品、光ディスク基板、透明フィルム等の  
 製造用に好適に使用される芳香族ポリカーボネート樹脂  
 に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、芳香族ポリカーボネート樹脂  
 は、透明性、耐衝撃性、耐熱性などに優れ、得られる成  
 形品は寸法安定性などにも優れることから、OA機器の  
 ハウジング類、自動車用部品類、または、光ディスク開  
 連の部品などの精密成形品類の製造用原料樹脂として広  
 く使用されてきた。また、芳香族ポリカーボネート樹脂  
 は成形性に優れているので、これら成形品類を製造する  
 成形方法は、熱可塑性樹脂の成形技術として知られてい  
 る射出成形法、押出成形法、ブロー成形法などによるこ  
 とができる。

【0003】しかし、芳香族ポリカーボネート樹脂単独  
 の成形品類は、金属製やガラス製などの製品類に比べる  
 と剛性が低いため、これを改良する目的で基体樹脂にガ  
 ラス繊維や無機フィラーなどの添加物を配合する手法が  
 試みられている。この場合、芳香族ポリカーボネート樹  
 脂100重量部に対して20重量部以上配合するのが一  
 般的である。しかしながら、上記無機フィラーなどの添  
 加物を配合すると、添加物の屈折率と芳香族ポリカーボ  
 ネート樹脂の屈折率が異なるため、芳香族ポリカーボネ  
 ート樹脂の大きな特徴である透明性が損なわれるという  
 欠点があった。芳香族ポリカーボネート樹脂の透明性を  
 向上させるために、例えばポリカプロラク톤を添加する  
 ことが知られているが（特開平6-22842号公報参  
 照）、無機フィラーの添加量が増えると十分な効果が発  
 揮されない。

【0004】上記無機フィラーなどの添加剤は、成形品  
 表面に浮き出ることが多く、成形品の外観不良や金型キ  
 ャビティ表面形状の転写不良などの原因となる。さらに  
 ガラス繊維のような繊維状の添加物は異方性が高く、射  
 出成形時に流動方向に配向するので特に光ディスク基板  
 のような薄肉成形品の場合には、そりが発生しやすいと  
 いう欠点もある。繊維状の添加物を含有する成形品の外  
 観を改良する目的で、(a)フタル酸系化合物などの可塑  
 剤を添加する方法、(b)芳香族ポリカーボネート樹脂の  
 低分子量体（オリゴマー）を添加する方法、(c)ポリカ  
 プロラク톤を配合する方法、などが提案される方法と  
 も効果あることが知られているが、いずれも同時に耐熱  
 性が低下するという欠点がある。

【0005】また、基体樹脂に上記の無機フィラーなど  
 の添加物を配合すると、基体樹脂の剛性を向上させる  
 が、添加物の影響で流動性・成形性が低下し、金型キ  
 ャビティ表面形状の成形品表面への転写性が劣るとい  
 う欠点もあった。これまで、金型キャビティ表面凹凸形状  
 の製品表面への転写性向上と、そりを少なくすることを同  
 時に満足させる芳香族ポリカーボネート樹脂は未だ実現  
 されていなかった。つまり芳香族ポリカーボネート樹脂  
 の剛性を向上させ、同時に透明性、成形性、転写性など  
 全てを向上させる手法は未だ見出されていない。

【0006】従来、コンパクトディスク（CD）やデジ

タルバーサタイルディスク(DVD)などの光ディスクの透明基板は、芳香族ポリカーボネート樹脂を原料として射出成形法によって製造されているが、サブミクロンオーダーのピットやグループという金型キャビティ表面の微細な凹凸形状を、成形品表面に正確に転写させなければならない。しかし、信号密度を上げる目的で基板自体の厚さを薄くし、しかも基板表面の信号密度を大きくする必要があり、基板表面の信号密度を大きくするには、ピットやグループの深さを深くしたり、ピットやグループの相互の間隔を小さくすることが必要であるが、このようにピットやグループの深さを深くし相互の間隔を小さくした微細な凹凸形状は、基板表面への転写が極めて難しくなる。

【0007】成形品の基板表面に微細な凹凸形状を正確に転写させる(転写性を向上させる)手法には、(1)基板製造時の金型温度を高く設定する方法、(2)芳香族ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度の低くする方法、などが知られている。しかしながら、上記(1)の方法は金型温度を高く設定すると基板のそりが大きくなるという欠点があり、上記(2)の方法はガラス転移温度の低くした樹脂は同時に剛性が低下するので、基板のそりも大きくなるという欠点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、かかる状況にあって、透明性、剛性に優れ、金型キャビティ表面凹凸形状の製品表面への転写性に優れ、そりやひけが少ない成形品が得られる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的として鋭意検討の結果、基体樹脂にある種の添加剤を配合した組成物とすると、基体樹脂自体の優れた透明性を維持し、剛性に優れ、基体樹脂のガラス転移温度を低下させ、かつ流動性が向上して転写性が向上することを見出し、本発明を完成したものである。本発明の目的は、次のとおりである。

1. 透明性、剛性に優れ、成形時の金型キャビティ表面形状の製品表面への転写性に優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供すること。
2. そりやひけが少ない成形品が得られる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供すること。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明では、粘度平均分子量が10,000~40,000の芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に、ビフェニル化合物および/またはターフェニル化合物を0.01~40重量部配合してなることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【0010】

【発明の実施の態様】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係る樹脂組成物の基体樹脂は、芳香族ポリカーボネート樹脂である。芳香族ポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシジフェニル化合物とホスゲンとを反応させ

るホスゲン法、またはジヒドロキシジフェニル化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法によって得られる重合体または共重合体である。代表的なものとして、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)から製造させるポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0011】上記ジヒドロキシジフェニル化合物としては、ビスフェノールAの他、ビス(4-ヒドロキシジフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシジフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-第3ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシジフェニル)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシジフェニル)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテルのようなジヒドロキシジフェニルエーテル類、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドのようなジヒドロキシジフェニルスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドのようなジヒドロキシジフェニルスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンのようなジヒドロキシジフェニルスルホン類等が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上混合して使用されるが、これらの他にビペラジン、ジビペリジル、ハイドロキノ、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル等を混合して使用してもよい。

【0012】基体の芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、10,000~40,000の範囲とする。粘度平均分子量が10,000未満であると、剛性が低く実用性のある成形品が得られず、40,000を超えると、流動性に劣り、金型キャビティ表面形状の転写性に優れた成形品が得られない。粘度平均分子量は、好ましくは12,000~35,000であり、中でも特に好ましいのは13,000~30,000である。なお、本発明で粘度平均分子量(M)とは、塩化メチレンを溶媒とし、オストワルド粘度計を使用して極限粘度( $\eta$ )を求め、次のSchneilの粘度式、すなわち、 $(\eta) = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.7}$ から算出される

・透明性維持  
・高剛性  
・Tg低下(流動性向上)

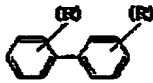
値を意味する。

【0013】本発明に係る芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、上記芳香族ポリカーボネート樹脂に、ビフェニル化合物および/またはターフェニル化合物が配合されてなる。芳香族ポリカーボネート樹脂に、ビフェニル化合物および/またはターフェニル化合物を添加すると、基体樹脂の優れた透明性を維持したまま剛性が向上し、さらには堅くべきことに、基体樹脂のガラス転移温度を低下させて成形時の転写性を向上させる効果もあり、金型キャビティ表面形状を正確に製品表面に転写することができる。

【0014】ビフェニル化合物は2つのベンゼン環が結合した化合物であり、塩素原子などの置換基を有していてもよく、好ましくは下記の構造式[I]で表される構造の化合物が挙げられる。ターフェニル化合物は3つのベンゼン環が結合した構造の化合物であり、塩素原子などの置換基を有していてもよく、好ましくは、オルトターフェニル化合物およびメタターフェニル化合物などが挙げられる。オルトターフェニル化合物としては好ましくは下記の構造式[II]で表される化合物が挙げられ、メタターフェニル化合物としては好ましくは下記の構造式[III]で表される化合物が挙げられる。なお、構造式[I]ないし構造式[III]において、Rは水素原子または塩素原子であり、好ましくは水素原子である。

【0015】

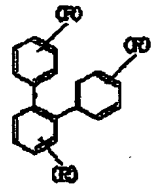
【化4】



... [I]

【0016】

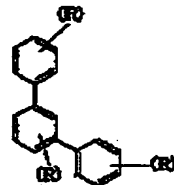
【化5】



... [II]

【0017】

【化6】



... [III]

【0018】ターフェニル化合物の中で特に好ましいのは、メタターフェニル化合物である。メタ型のものが特に効果がある理由は不明であるが、メタ型のトリフェニル化合物と基体樹脂の芳香族ポリカーボネート樹脂との分子配置による相互作用、および可塑性効果が増加する

ためと推定される。

【0019】基体樹脂の芳香族ポリカーボネート樹脂と、ビフェニル化合物および/またはターフェニル化合物との相互作用については、基体樹脂にビフェニル化合物および/またはターフェニル化合物を配合した本発明に係る樹脂組成物は室温での剛性は高いが、100℃以上の温度では基体樹脂と添加物との相互作用が緩和され添加物が可塑性効果を発揮するためか、基体樹脂のガラス転移温度が低下し、成形性が向上することが観察されている。例えば、粘度平均分子量16,000の芳香族ポリカーボネート樹脂自体の曲げ弾性率は22,000 kgf/cm<sup>2</sup>程度であるが、これにメタターフェニル化合物を1重量部配合した樹脂組成物とすると、その曲げ弾性率は25,500 kgf/cm<sup>2</sup>程度に高くなる。

【0020】芳香族ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は140~150℃程度であるが、基体樹脂にビフェニル化合物および/またはターフェニル化合物を配合した本発明に係る樹脂組成物は、これら化合物の配合量に応じてガラス転移温度が低下する。例えば、芳香族ポリカーボネート樹脂にメタターフェニル化合物を1重量部配合すると、ガラス転移温度が約7℃低下する。樹脂組成物のガラス転移温度が低下することは、金型温度を高く設定した時と同等の効果があり、金型キャビティ表面の製品表面への転写性が向上する。

【0021】上記ビフェニル化合物および/またはターフェニル化合物は、基体樹脂に対してそれぞれ単独で、または、これらの混合物として配合することもできる。基体樹脂に対するビフェニル化合物および/またはターフェニル化合物の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に、0.01~40重量部の範囲で選ぶものとする。配合量が0.01重量部未満では、剛性の向上およびガラス転移温度の低下効果が顕著でなく、40重量部を超えるとその効果は飽和し透明性も低下するので、いずれも好ましくない。ビフェニル化合物および/またはターフェニル化合物の配合量は、好ましくは0.05~30重量部であり、中でも特に好ましいのは0.01~20重量部である。

【0022】上記ビフェニル化合物および/またはターフェニル化合物が塩素化されたものである場合には、ビフェニル化合物、ターフェニル化合物中の塩素含有量が20重量%を超えるものがよく、中でも好ましいのは40~70重量%の範囲のものである。

【0023】本発明に係る芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のガラス転移温度を低下させ、成形性や転写性を一層向上させるために、基体樹脂にビフェニル化合物および/またはターフェニル化合物を配合する外に、数平均分子量が2,000~100,000、好ましくは3,000~50,000のポリプロラクトン配合するのが好ましい。ポリプロラクトンの配合量は、0~20重量部の範囲で選ばれる。中でも好ましい配合量

は、0.1～10重量部の範囲である。ここで、ポリカプロラク톤の数平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算の数平均分子量を求める方法で測定した値を意味する。

【0024】本発明に係る芳香族ポリカーボネート樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて難燃剤、難燃助剤、着色剤、可塑剤、滑剤、熱安定剤、帯電防止剤、離型剤、紫外線吸収剤などを配合することができる。本発明に係る芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を調製するには、芳香族ポリカーボネート樹脂に、ビフェニル化合物および／またはターフェニル化合物、さらに要すればポリカプロラクトンや上記の各種添加剤を、所定量秤量してV型ブレンダーなどの混合機によって混合し、得られた混合物を押出機によって熔融・混練してペレット化する方法によればよい。

【0025】本発明に係る芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、透明性、高剛性、成形時の金型キャビティ表面形状の転写性、および成形品のそりやひげが小さいことが要求されるOA機器類、自動車用部品類、光ディスク基板、透明フィルムなどの製造用原料樹脂として好適に使用することができる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、以下の記載例に限定されるものではない。

【0027】以下に記載の例において使用した芳香族ポリカーボネート樹脂は、粘度平均分子量が16,000の光ディスク用ポリカーボネート（三菱エンジニアリングプラスチック社製、NOVAREX7020AD \*

表-1

項目 番号	添加剤の種類	配合量 (重量部)	曲げ弾性率 ( $\text{kgf/cm}^2$ )	ガラス転移 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	全光線透 過率 (%)
実施例1	ビフェニル	1	24500	141	90
実施例2	オルトターフェニル	1	25000	140	85
実施例3	メタターフェニル	1	25500	138	88
実施例4	メタターフェニル	10	33000	121	81
実施例5	メタターフェニル ポリカプロラクトン	1 1	25000	133	88
実施例6	メタターフェニル	2	27000	138	86
実施例7	メタターフェニル	5	29000	124	84
比較例1	なし	0	22000	145	92
比較例2	ガラス繊維	20	42000	146	73
比較例3	ポリカプロラクトン	2	20000	135	90

【0031】表-1より、次のことが明らかとなる。

(1)本発明に係る芳香族ポリカーボネート樹脂組成物（実施例1～実施例7）より得られる成形品は、芳香族ポリカーボネート樹脂単独のもの（比較例1）より得ら

る成形品に比較してガラス転移温度が低下し、剛性は向上する。

(2)基体樹脂へのターフェニル化合物の配合量が多くなるに従い、ガラス転移温度の低下効果が顕著となり、剛

性も向上する。

(3)全光線透過率：直径120mm、厚さ1.2mmの円板状の試験片につき、JIS K-7105に従って測定した。

【0030】

【表1】

れる成形品に比較してガラス転移温度が低下し、剛性は向上する。

(2)基体樹脂へのターフェニル化合物の配合量が多くなるに従い、ガラス転移温度の低下効果が顕著となり、剛

性も向上する（実施例3、実施例4、実施例6および実施例7）。

【0032】(3)基体樹脂にターフェニル化合物の他にポリカプロラク톤を併せて配合した樹脂組成物（実施例5）は、ターフェニル化合物のみを配合した樹脂組成物（実施例3）よりも、ガラス転移温度の低下効果が顕著である。

(4)これに対して、基体樹脂にガラス繊維のみを配合した樹脂組成物（比較例2）は、剛性は向上するが、光線透過率が著しく低下する。また、基体樹脂にポリカプロラク톤のみを配合した樹脂組成物（比較例3）はガラス転移温度は低下するが、剛性が著しく低下する。

【0033】

【発明の効果】本発明は以上詳細に説明したとおりであ\*

り、次のような特別に有利な効果を得、その産業上の利用価値は極めて大である。

1. 本発明に係る芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、従来の芳香族ポリカーボネート樹脂では得られない優れた剛性、透明性を有する成形品が得られるので、OA機器ハウジング部品、自動車用部品、または光ディスク関連部品などの精密成形品などの製造用原料樹脂として広く利用可能である。

2. 本発明に係る芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、芳香族ポリカーボネート樹脂単独のものよりガラス転移温度が低いので、金型キャビティ表面の微細な凹凸形状の成形品表面への転写性が向上し、特に光ディスクなどの精密成形品の成形用材料として好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 丸山 博哉  
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

Fターム(参考) 4J002 CF192 CG011 CG021 CG031  
EA046 EB116 FD020 FD050  
FD060 FD090 FD100 FD130  
FD160 FD170 GN00 GP00